

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of

SUGIYAMA, T. et al.

Atty. Ref.: 2635-40

Serial No. 10/001,800

Group: 1753

Filed: December 5, 2001

Examiner: Olsen, K.

For: GAS SENSING ELEMENT

* * * * *

December 4, 2003

Commissioner for Patents

P.O. Box 1450

Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

It is respectfully requested that this application be given the benefit of the foreign filing date under the provisions of 35 U.S.C. §119 of the following, a certified copy of which is submitted herewith:

<u>Application No.</u>	<u>Country of Origin</u>	<u>Filed</u>
2000-373363	Japan	07/12/2000
2001-317049	Japan	10/15/2001

Respectfully submitted,

NIXON & VANDERHYE P.C.

By: 

Michelle N. Lester

Reg. No. 32,331

MNL:slj

1100 North Glebe Road, 8th Floor

Arlington, VA 22201-4714

Telephone: (703) 816-4000

Facsimile: (703) 816-4100

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年12月 7日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-373363

出 願 人

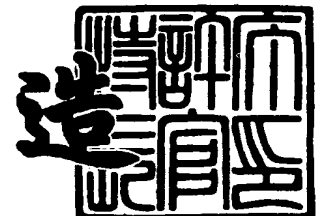
Applicant(s):

株式会社デンソー

2001年10月19日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3091177

【書類名】 特許願

【整理番号】 N-72180

【提出日】 平成12年12月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G01N 27/12

【発明の名称】 ガスセンサ素子

【請求項の数】 1

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内

 【氏名】 杉山 富夫

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内

 【氏名】 木全 岳人

【特許出願人】

 【識別番号】 000004260

 【氏名又は名称】 株式会社デンソー

【代理人】

 【識別番号】 100079142

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 高橋 祥泰

【選任した代理人】

 【識別番号】 100110700

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 岩倉 民芳

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 009276

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

特 2 0 0 0 - 3 7 3 3 6 3

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9004767

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ガスセンサ素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸素イオン導電性の固体電解質体と該固体電解質体の被測定ガス側面に設けられた被測定ガス側電極と、基準ガス側面に設けられた基準ガス側電極とよりなるガスセンサ素子において、

上記被測定ガス側電極は多孔質の電極保護層で覆われており、

かつ上記電極保護層は下記の条件において、限界電流密度が基準ガス側電極の面積を基準として $0.04 \text{ mA/mm}^2 \sim 0.15 \text{ mA/mm}^2$ となるように構成されていることを特徴とするガスセンサ素子。

ここに条件とは、被測定ガス中の酸素濃度 0.1% 、被測定ガス温度 600°C 以上、被測定ガス側電極－基準ガス側電極間に対する印加電圧 0.5 V （被測定ガス側から基準ガス側へ向けて酸素ポンピング）である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】

本発明は、自動車エンジン等の内燃機関の燃焼制御に利用されるガスセンサ素子に関する。

【0002】

【従来技術】

自動車エンジンの燃焼制御のために、排気系に設けるガスセンサには、以下に示すごときガスセンサ素子が設置される。

このガスセンサ素子は、酸素イオン導電性の固体電解質体と該固体電解質体の被測定ガス側面に設けられた被測定ガス側電極と、基準ガス側面に設けられた基準ガス側電極とよりなる。

また、被測定ガス側電極は多孔質の電極保護層で覆われ、上記基準ガス側電極と対面するよう基準ガス室が設けてある。更に、ガス濃度検知可能な温度まで速やかに昇温可能となるようにヒータを設けることもある。

【0003】

【解決しようとする課題】

上記電極保護層の役割は被測定ガスの熱や被毒物質から電極を保護することにある。

その他に、被測定ガス側電極上で被測定ガス中のHCとCOと、基準ガス側電極から送られた酸素が十分に反応できるように、被測定ガスの拡散を律速させる役割も担っている。

被毒物質からの保護を重点において電極保護層を設けると、被測定ガスが電極保護層を通り難くなるため、ガスセンサ素子の応答性が低下するおそれがある。

しかしながら、応答性に注目して電極保護層を設けた場合は、被毒物質が電極保護層を通過することが防止できずに電極の被毒によってガスセンサ素子の出力が低下し、素子耐久性の低下を招くおそれがある。

【0004】

ところで、被測定ガス側電極上に設けた電極保護層については、従来、例えば特開昭60-228955号、特開平8-5603号に記載されたような製造方法等が知られている。

【0005】

前者については、ガスセンサ素子の検知部、ヒータ部の両面に多孔質層を設けることにより、ガスセンサ素子の焼成時の反りを防止するという製造特許である。

【0006】

後者は、ガスセンサ素子焼成の際に固体電解質体との焼成収縮率を合わせ込んで、素子の反り防止をはかり、所望の気孔率を有する電極保護層を形成するための製造特許で、電極保護層用の原料と、電極保護層の比表面積を規定している。

しかしながら、双方共に確実な応答性の確保と耐久性の両立は難しく、より優れたガスセンサ素子が求められている。

【0007】

また、特開平10-221287号に記載されたようなガス透過気孔を形成する構造体を設けたガスセンサ素子が知られているが、このものについても、確実な応答性の確保と耐久性の両立は難しかった。

【0008】

本発明は、かかる従来の問題点に鑑みてなされたもので、応答性と被毒し難く耐久性に優れたガスセンサ素子を提供しようとするものである。

【0009】

【課題の解決手段】

請求項1に記載の発明は、酸素イオン導電性の固体電解質体と該固体電解質体の被測定ガス側面に設けられた被測定ガス側電極と、基準ガス側面に設けられた基準ガス側電極とよりなるガスセンサ素子において、

上記被測定ガス側電極は多孔質の電極保護層で覆われており、

かつ上記電極保護層は下記の条件において、限界電流密度が基準ガス側電極の面積を基準として $0.04\text{ mA/mm}^2 \sim 0.15\text{ mA/mm}^2$ となるように構成されていることを特徴とするガスセンサ素子にある。

ここに条件とは、被測定ガス中の酸素濃度 0.1% 、被測定ガス温度 600°C 以上、被測定ガス側電極－基準ガス側電極間に対する印加電圧 0.5 V （被測定ガス側から基準ガス側へ向けて酸素ポンピング）である。

【0010】

本発明において最も注目すべきことは、限界電流密度が $0.04\text{ mA/mm}^2 \sim 0.15\text{ mA/mm}^2$ となるように構成された電極保護層で被測定ガス側電極を覆ったことにある。

限界電流密度が 0.04 mA/mm^2 未満である場合は、被測定ガス中に含まれる被毒物質により多孔質の電極保護層が目詰まりし、被測定ガスが通過しがたくなり、ガスセンサ素子の応答性悪化が早い時期に生じることとなる。

【0011】

0.15 mA/mm^2 より大である場合は、被測定ガス中に含まれる被毒物質が電極保護層を通過しやすくなるため、電極が目づまりしてセンサ出力が得られなくなるおそれがある。

【0012】

次に、本発明の作用、効果につき説明する。

本発明にかかるガスセンサ素子は、基準ガス側電極と被測定ガス側電極との間

に流れる酸素イオン電流によって、被測定ガス内の酸素濃度を検出するよう構成されている。

本発明においては、上述した条件の下において、両電極間に流れる酸素イオン電流による限界電流密度が上述の範囲内にあるような電極保護層を設けてあるため、被測定ガス中の被毒物質による保護層の目詰まりが生じ難く、耐久性に優れたガスセンサ素子を得ることができ、更に被測定ガスもほどよく電極保護層を通過することができるため、被測定ガス中の酸素濃度が急激に変化するような状態であっても、酸素濃度の変化に追隨した出力を得ることが可能なガスセンサ素子を得ることができる（後述する図 5，図 6 参照）。

【0013】

以上、本発明によれば、応答性と被毒し難く耐久性に優れたガスセンサ素子を提供することができる。

【0014】

【発明の実施の形態】

実施形態例

本発明の実施形態例にかかるガスセンサ素子につき、図 1～図 7 を用いて説明する。

図 1 に示すごとく、本例のガスセンサ素子 1 は、酸素イオン導電性の固体電解質体 11 と該固体電解質体 11 の被測定ガス側面に設けられた被測定ガス側電極 15 と、基準ガス側面に設けられた基準ガス側電極 16 とよりなる。上記被測定ガス側電極 15 は多孔質の電極保護層 17 で覆われており、かつ上記電極保護層 17 は下記の条件において限界電流密度が基準ガス側電極の面積を基準として $0.04 \text{ mA/mm}^2 \sim 0.15 \text{ mA/mm}^2$ となるように構成されている。

【0015】

ここに条件とは、被測定ガス中の酸素濃度 0.1%，被測定ガス温度 600℃ 以上、被測定ガス側電極 15－基準ガス側電極 16 間に対する印加電圧 0.5 V（被測定ガス側から基準ガス側へ向けて酸素ポンピング）である。

なお、本例のガスセンサ素子 1 は自動車エンジンの燃焼制御に用いるため、排気系に設置され排ガスに曝されて使用される。

【0016】

以下、詳細に説明する。

まず、ガスセンサ素子1の構造について説明すると、図1、図2に示すごとく、固体電解質体11と該固体電解質体11に隣接して設けられた基準ガス室形成用のスペーサ12と、該スペーサ12に隣接して設けられたヒータ13よりなる。

【0017】

上記ヒータ13は、絶縁基板145、発熱体19を設けたヒータ基板14とよりなり、発熱体19に対して外部電源から通電するためのリード部199、リード端子198が設けてある。リード部199ーリード端子198間はスルーホール140により電氣的に接続されている。

【0018】

固体電解質体11の一方の面には被測定ガス側電極15が設けてあり、該電極15を覆うように電極保護層17が設けてある。

他方の面には基準ガス側電極16が設けてあり、該電極16は基準ガス室120に対面する。

上記被測定ガス側電極15及び基準ガス側電極16に対して電氣的導通がとられた出力取出し用のリード部151、161及び端子152、162は固体電解質体11に設けてある。

またリード部161と端子162はスルーホール110により電氣的に接続されている。

上記スペーサ12はコ字状の窓が設けてあり、この窓の部分と上記絶縁基板145によって基準ガス室120が形成される。

【0019】

次に、ガスセンサ素子1の製造方法について説明する。

まず、固体電解質体11用のグリーンシートを得る。

ジルコニアとイットリアとを所定の粒度に調整する。

ジルコニアを94.0mol%，イットリアを6.0mol%に分取し、更にこの混合粉末に対して0.15重量部の SiO_2 と2.0重量部の Al_2O_3 を分

取して、ポットミルにて、所定時間粉碎混合する。得られた粉碎混合物に、有機溶媒としてエタノールとトルエンの混合溶液、バインダーとしてポリビニルブチラール、可塑剤としてディブチルフタレートを加え、スラリーとする。

【0020】

上記スラリーをドクターブレード法によるシート成形を行い、厚さ0.2mmの未焼成ジルコニアシートを得る。

得られたシート成形体を5×70mmの長方形に切断し、基準ガス側電極16のリード部161を端子部162に接続するためのスルーホール110を必要箇所設けた。

【0021】

次に、ジルコニアが添加されたPtペーストを用いて被測定ガス側電極15、基準ガス側電極16、リード部151、161及び端子部152、162用の印刷部をスクリーン印刷により設けた。

以上により、固体電解質体11用のグリーンシートを得た。

【0022】

次に、スペーサ12、絶縁板145、ヒータ基板14用のアルミナグリーンシートを得る。

所定の粒度に調整したアルミナをポットミルにて、所定時間混合する。有機溶媒としてエタノールとトルエンとの混合溶液、バインダーとしてポリビニルブチラール、可塑剤としてディブチルフタレートを加え、スラリーとする。

次に、上記スラリーに対し、ドクターブレード法によるシート成形を行い、厚さ0.4mmの未焼成のアルミナシートを得る。

【0023】

得られたシート成形体を5×70mmの長方形に切断したものを3枚準備する。2枚はそのまま用いて、ヒータ基板14用、絶縁基板145用のシートに用いる。1枚は2×67mmの切り込みを設けて、スペーサ12用のシートに用いる。

また、特にヒータ基板14用はリード部199と端子部198を接続するためのスルーホール140を必要箇所に設け、またアルミナ入りPtペーストを用い

て発熱体 1 9, リード部 1 9 9, 端子部 1 9 8 用の印刷部をスクリーン印刷により設けた。

【 0 0 2 4 】

次に、電極保護層 1 7 用のグリーンシートを得る。

所定の粒度のアルミナを（ただし、上記ヒータ基板用 1 4 等に用いた原料よりは粒径の大きなものを使用する）ポットミルにて、所定時間混合する。有機溶媒としてエタノールとトルエンとの混合溶液、バインダーとしてポリビニルブチラル、可塑剤としてディブチルフタレートを加え、スラリーとする。

上記スラリーに対し、ドクターブレード法によるシート成形を行い、厚さ 0. 2 mm の未焼成のアルミナシートを得る。これを 5 × 3 0 mm の長方形に切断し、電極保護層 1 7 用のグリーンシートを得た。

【 0 0 2 5 】

最後に、各グリーンシートを熱圧着法で図 2 に示すような順序で積層一体化して、1 5 0 0 ℃で 1 時間焼成した。

これにより、図 1, 図 2 に示すときガスセンサ素子 1 を得た。

【 0 0 2 6 】

このガスセンサ素子 1 による被測定ガス中の酸素は次のような原理から検出できる。

図 3 はガスセンサ素子 1 の模式図である。

固体電解質体 1 1 の両面に被測定ガス側電極 1 5 と基準ガス側電極 1 6 とが設けてあり、両電極 1 5, 1 6 間に対して外部電源 3 1 から電圧を印加する。

【 0 0 2 7 】

これにより、被測定ガス中の酸素が電極保護層 1 7 を経由して被測定ガス側電極 1 5 に到達し、ここにおいて酸素イオンとなる。

酸素イオン 3 2 は固体電解質体 1 2 を経由して基準ガス側電極 1 6 に到達し、ここにおいて酸素イオン 3 2 は再び酸素にもどる。

このプロセスにおいて流れる酸素イオン電流を回路 3 0 に設けた電流計 3 3 で測定する。

【 0 0 2 8 】

ところで、上記構造のガスセンサ素子 1 の電極 1 5、1 6 間に電圧を加えた場合、電流は図 4 に示すごとき挙動を示す。

図 4 の線図では電圧が上昇しても電流が殆ど変わらない領域があり、この領域での電流値を限界電流と呼び、この時の回路 3 3 に流れる電流を基準ガス側電極の面積で割った値を限界電流密度と呼ぶ。

なお、本例では電圧は 0. 5 V の印加であるため、図 4 に示すごとく、丁度両電極 1 5、1 6 に流れる電流は限界電流の値に等しくなる。

そして、この限界電流は酸素濃度に比例して変化する。電圧が 0. 5 V であれば通常のエンジン排気系においては、両電極 1 5、1 6 に流れる電流は限界電流の値に等しくなる。

【 0 0 2 9 】

次に、本例のガスセンサ素子 1 の性能評価を行なった。

上記製造方法に基づいて多数のガスセンサ素子を作製し、限界電流密度と応答性との関係について測定、その結果を図 5 に記載した。

測定方法は以下に記載した通りである。

まず、各素子を通常の自動車用排ガスセンサと同様にアセンブリに組み込み、これを評価用サンプルとして用いた。

【 0 0 3 0 】

評価用サンプルを被測定ガス（酸素濃度 0. 1 %、ガス温度 6 0 0 ℃）に曝し、ガスセンサ素子の温度を 6 5 0 ℃とした。この状態で、前述の検出原理に基づいて実施した。

両電極間に 1 V / 1 0 0 秒で 1 V まで電圧を挿引し、評価した。0. 5 V での限界電流値を基準ガス側電極の面積で割った値を限界電流密度とした。

また、応答性については、評価用サンプルを自動車エンジン実機の排気管に取付け、排ガス温度 4 0 0 ℃、素子温度 5 5 0 ℃にて、リッチ→リーンの電圧変化に対する 6 3 % 応答で評価した。

【 0 0 3 1 】

同図によれば、限界電流密度が 0. 0 4 mA / mm² 未満の場合は応答性が非常に悪く、限界電流密度がこの値以上となると応答性が良好になることが分かっ

た。

【0032】

次に、上記評価用サンプルをエンジン実機を利用する耐久ベンチにて排ガス温度600℃、素子温度650℃にて、100時間排ガスに曝し、耐久試験を実施した。その際、エンジン用燃料にはオイル成分を1リットルあたり0.7cc添加した。

その後、上述と同様の応答性を評価し、耐久前に応答性に関する変化率を求め、耐久前の評価サンプルの限界電流密度に対し、整理し、図6にかかる結果を得た。

【0033】

同図によれば、応答性変化率は限界電流密度が 0.04 mA/mm^2 未満の場合、 0.15 mA/mm^2 より大である場合、共に大きく、応答性変化率が優れているのは限界電流密度が $0.04 \text{ mA/mm}^2 \sim 0.15 \text{ mA/mm}^2$ の範囲内にある場合であることが分かった。

【0034】

このように、本例にかかるガスセンサ素子1は、電極15、16間に流れる酸素イオン電流による限界電流密度が上述の範囲内にあるような電極保護層17を設けてあるため、被測定ガス中の被毒物質による保護層の目詰まりが生じ難く、耐久性に優れたガスセンサ素子を得ることができ、更に被測定ガスもほどよく電極保護層を通過することができるため、被測定ガス中の酸素濃度が急激に変化するような状態であっても、酸素濃度の変化に追従した出力を得ることが可能となる。

【0035】

以上、本例によれば、応答性と被毒し難く耐久性に優れたガスセンサ素子を提供することができる。

【0036】

なお、本例にかかるガスセンサ素子とは異なる構成であっても、電極保護層が上述の条件を満たすように構成されていれば、本例と同様の効果を得ることができる。

図 7 に示すときガスセンサ素子 3 は、固体電解質体 1 2 の一方の面に被測定ガスに曝される被測定ガス側電極 1 5 を設け、他方の面に基準ガス側電極 1 6 を設けてある。被測定ガス側電極 1 5 は本例と同様に多孔質の電極保護層 1 7 で覆われている。

基準ガス側電極 1 6 は別の固体電解質体 2 1 によって覆われており、該固体電解質体 2 1 に対し空間部 2 5 0 を設けたヒータ 1 3 が設けてあり、空間部 2 5 0 に対面するように電極 2 5 が設けてある。

【 0 0 3 7 】

電極 1 5、1 6 には電圧計 3 8 1 を設けた回路 3 8 が接続され、電極 1 6、2 5 間には電源 3 9 1 を設けた回路 3 9 が接続されている。

電源 3 9 1 から電圧を印加することで、空間 2 5 0 中にある酸素が電極 2 5 上でイオン化し、電極 1 6 近傍へ運ばれる。

【 0 0 3 8 】

電極 1 5 は被測定ガスに曝されているため、電極 1 6 と電極 1 5 と固体電解質体 1 2 との組み合わせが酸素濃淡起電力式電池として機能し、その起電力を電圧計 3 8 1 で測定することで、被測定ガス中の酸素濃度がわかる。

この構成のガスセンサ素子 3 においても、基準となる電極の方式は異なるが、検出原理は起電力測定に実施されるものであるため、本例と同様の効果を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施形態例における、ガスセンサ素子の断面説明図。

【図 2】

実施形態例における、ガスセンサ素子の斜視展開図。

【図 3】

実施形態例における、ガスセンサ素子の測定原理を示す説明図。

【図 4】

実施形態例における、印加した電圧、それに伴って生じる電流、また限界電流を示す線図。

【図 5】

実施形態例における、限界電流密度と応答性との関係を示す説明図。

【図 6】

実施形態例における、限界電流密度と応答性変化率との関係を示す説明図。

【図 7】

実施形態例における、異なる構成のガスセンサ素子の断面説明図。

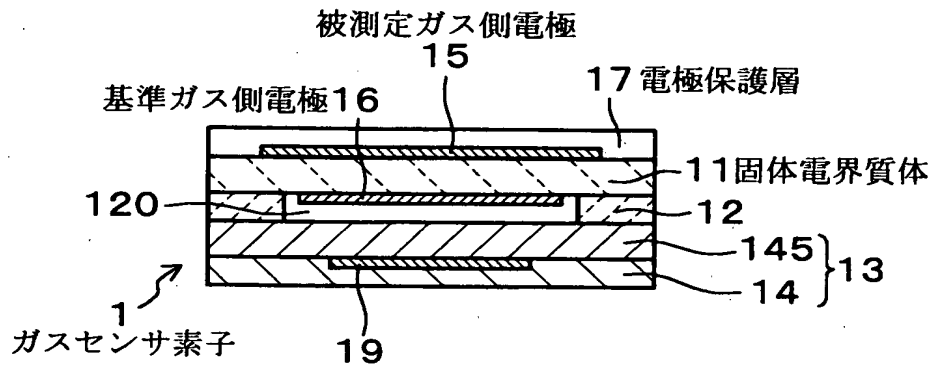
【符号の説明】

- 1 . . . ガスセンサ素子,
- 1 1 . . . 固体電解質体,
- 1 5 . . . 被測定ガス側電極,
- 1 6 . . . 基準ガス側電極,
- 1 7 . . . 電極保護層,

【書類名】 図面

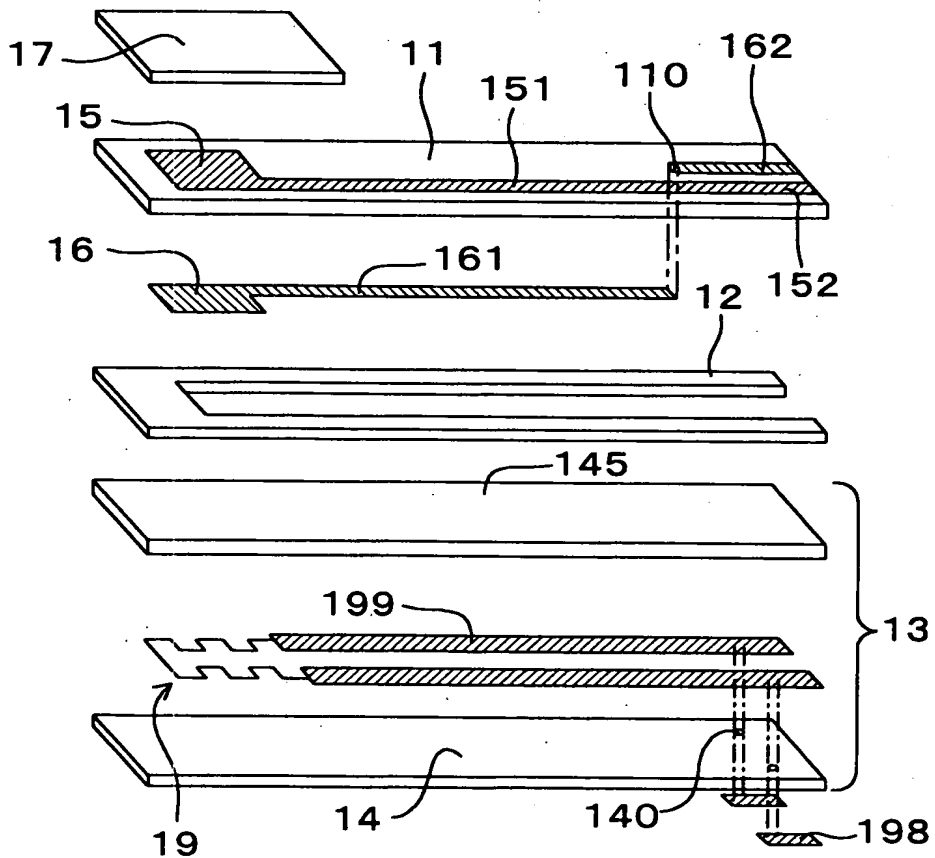
【図 1】

(図 1)



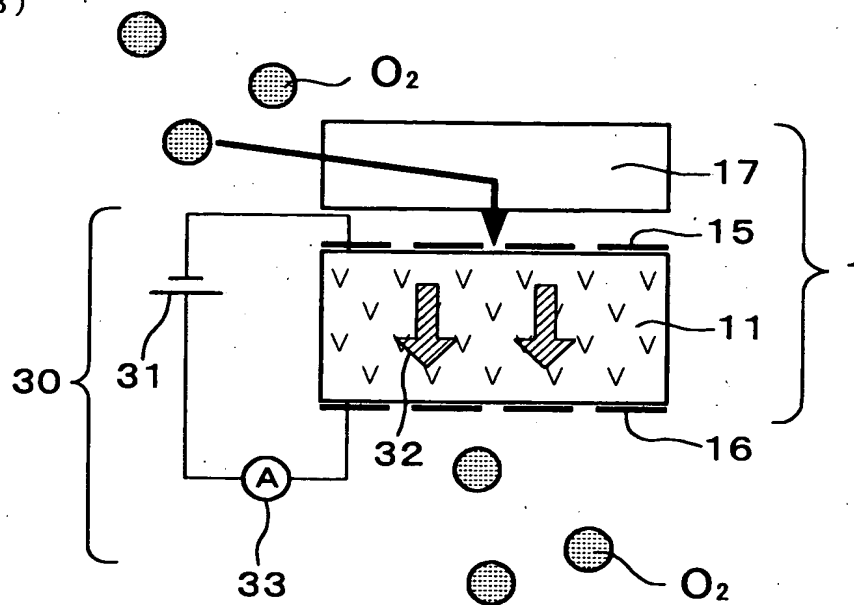
【図 2】

(図 2)



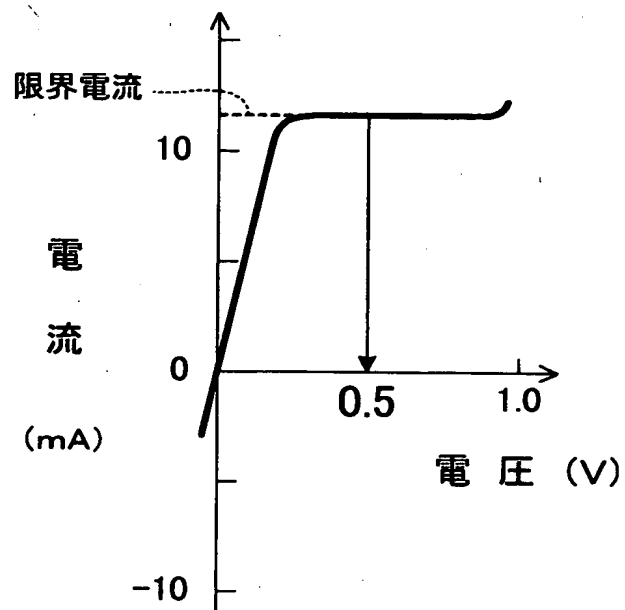
【図 3】

(図 3)



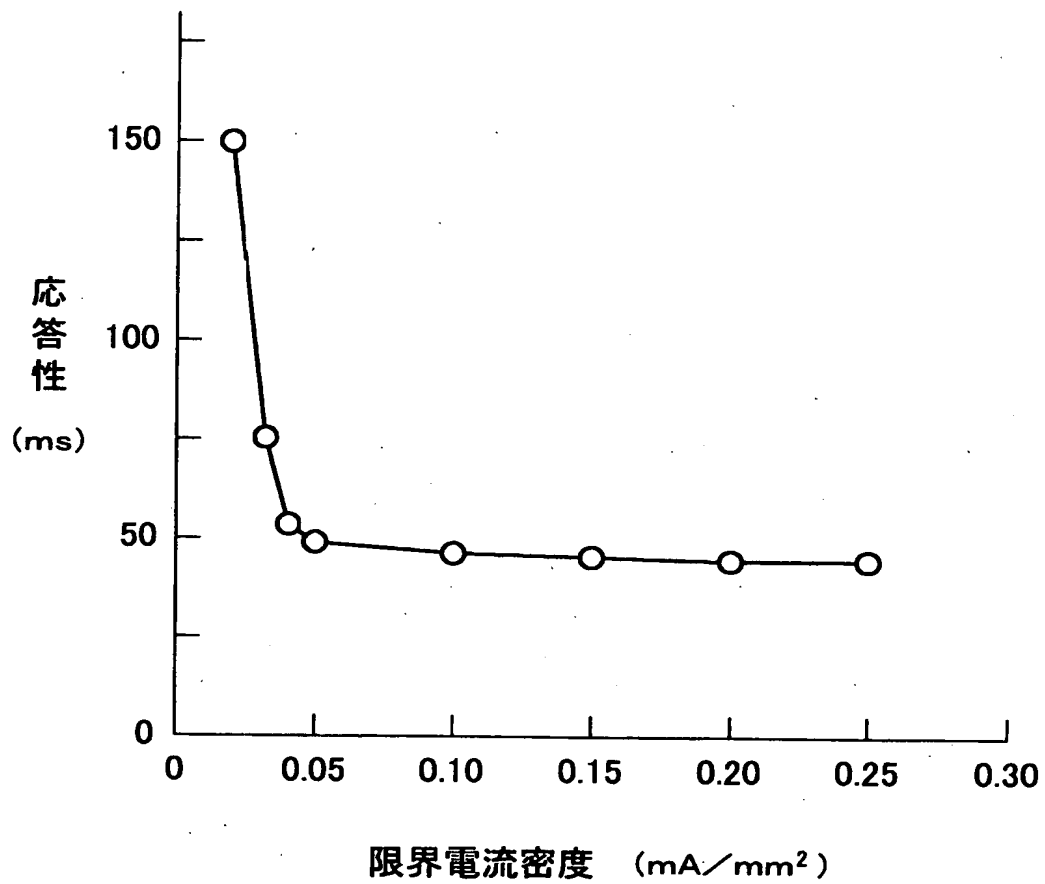
【図 4】

(図 4)



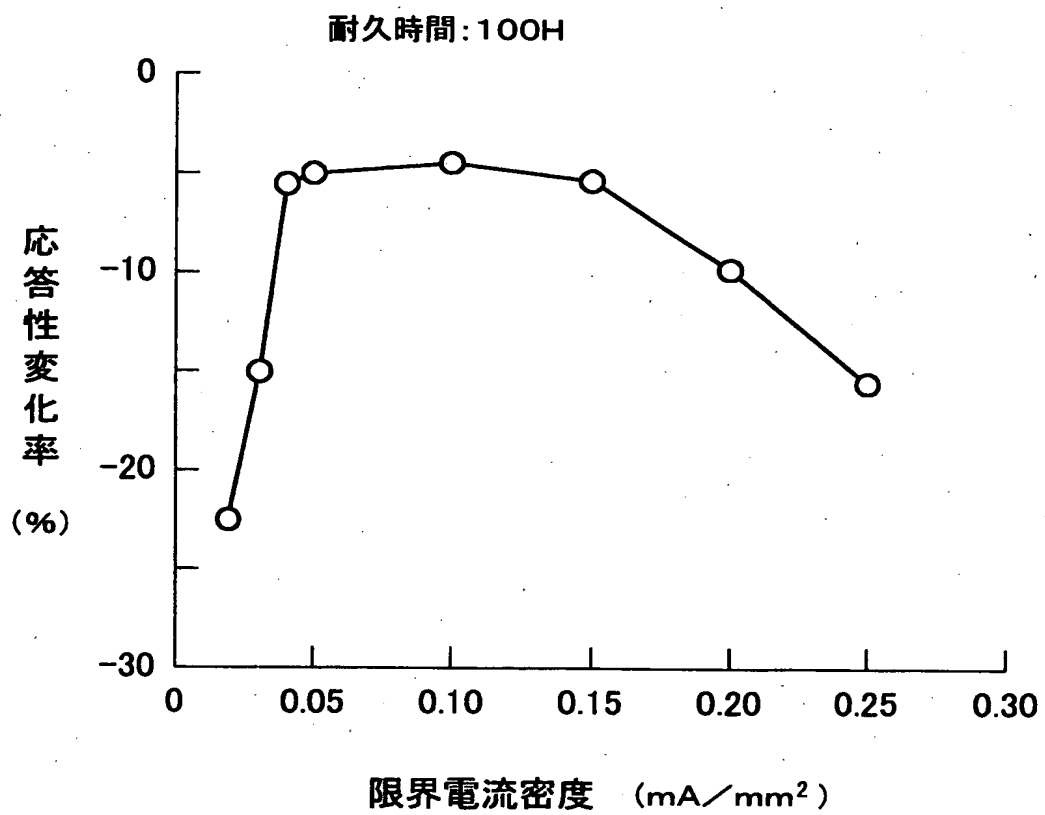
【図 5】

(図 5)



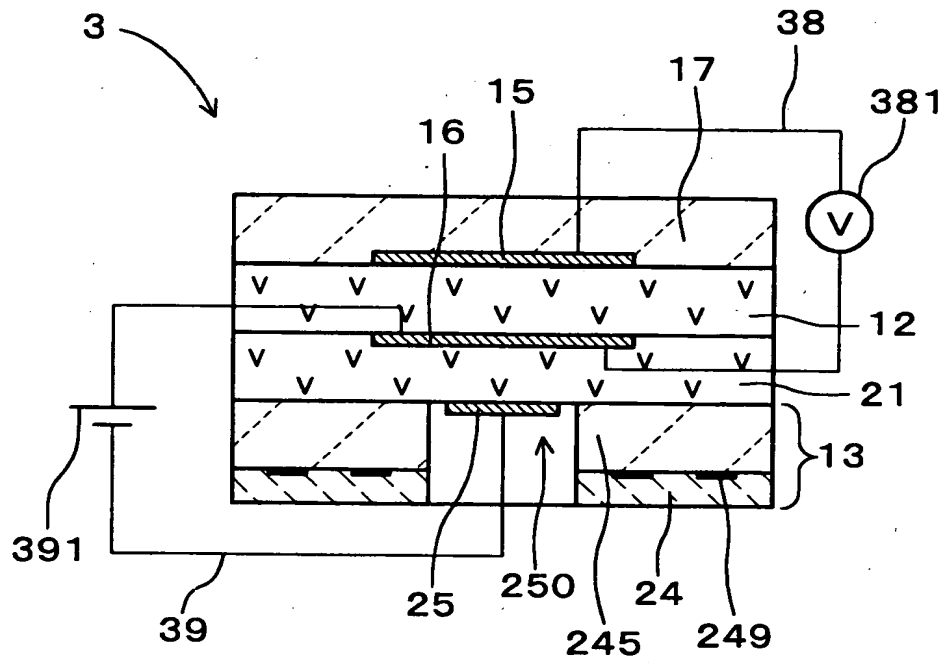
【図6】

(図6)



【図7】

(図7)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 応答性と被毒し難く耐久性に優れたガスセンサ素子を提供すること。

【解決手段】 酸素イオン導電性の固体電解質体 1 1 と該固体電解質体 1 1 の被測定ガス側面に設けられた被測定ガス側電極 1 5 と、基準ガス側面に設けられた基準ガス側電極 1 6 とよりなり、被測定ガス側電極は多孔質の電極保護層 1 7 で覆われ限界電流密度が基準ガス側電極の面積を基準として 0.04 mA/mm^2 ～ 0.15 mA/mm^2 となるように構成されている。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004260]

1. 変更年月日 1996年10月 8日
[変更理由] 名称変更
住 所 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
氏 名 株式会社デンソー